Ueber einige

phenylierte Amidine

der

Essigsäurereihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

AXEL AUBERT

aus Christiania.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Ueber einige

phenylierte Amidine

der

Essigsäurereihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

AXEL AUBERT

aus Christiania.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. *E. Täuber* teilweise im organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Charlottenburg, zum grössten Teil aber im technologischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. *Täuber* für seine Anregung und liebenswürdige Unterstützung, sowie Herrn Geheimrat *Wichelhaus* für das mir zugewandte Wohlwollen herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0196

I.

EINLEITUNG.

Das Bestreben, die physiologischen Eigenschaften verschiedener Amidine, namentlich derjenigen, welche sich vom p-Anisidin und vom p-Phenetedin ableiten, kennen zu lernen, veranlasste Herrn Dr. Täuber, einen rationellen Weg für die Gewinnung derartiger Verbindungen aufzusuchen.

Die Methoden, die für die Darstellung des Aethenyldiphenylamidins bisher bekannt waren, lieferten bei den Derivaten dieses einfachen Amidins nur unbefriedigende Resultate.

Aus diesem Grunde wurde nach einer besseren Methode gesucht und nach einer Reihe von Versuchen ein Weg gefunden, der in bequemster Weise sowohl die glatte Darstellung des Aethenyldiphenylamidins selbst, wie auch seiner verschiedensten Substituenten gestattet; namentlich gelingt es auf dem neuen Wege, auch aus zwei verschiedenen aromatischen Aminen ein einheitliches Amidin in guter Ausbeute herzustellen, was nach den bisherigen Methoden nicht möglich war.

Ehe ich auf diese neue Methode und ihre Anwendung in verschiedenen speziellen Fällen eingehe, will ich zunächst in eine kurze Betrachtung der älteren Litteratur über das Aethenyldiphenylamidin und seine Derivate eintreten.

Das Aethenyldiphenylamidin wurde zuerst von A.W. Hofmann im Jahre 1865[1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und Anilin dargestellt. Hofmann versetzte eine

[1]) Jahresberichte für Chemie 1865, 414.

abgekühlte Mischung von 1 Theil Eisessig und 3 Theilen Anilin allmählich mit 2 Theilen Phosphortrichlorid und erhitzte dann das Gemisch einige Stunden lang auf 160°. Die gebildete Harzmasse wurde in siedendem Wasser gelöst, das erkaltete Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$6\,C_6H_5NH_2 + 3\,C_2H_4O_2 + 2\,PCl_3 =$$
$$= 3\,C_{14}H_{14}N_2HCl + 3\,HCl + 2\,H_3PO_3.$$

Das Amidin bildet kleine Nadeln vom Schm. P. 131—132° (Biedermann),[1] ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether und in Säuren. Es reagiert neutral und wird von schmelzendem Kali angegriffen. Mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt es in Essigsäure und Anilin p. Sulfonsäure. Es liefert mit Phosgen bei höchstens 60° die Verbindung $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_2$ und bei höherer Temperatur die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$.

In wasserhaltigem Aether gelöst absorbiert es Cyan und erzeugt den Körper $C_{16}H_{16}N_4O$.

Das Aethenyldiphenylamidin lässt sich ferner erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 2 Mol. Acetanilid.[2] Hier ist wohl zweifellos anzunehmen, dass 1 Molekül Acetanilid verseift wird, so dass diese Methode auf derselben Reaktion beruht wie die zuerst angeführte Hofmann'sche.

Berenthsen[3] erhielt das Amidin durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Acetonitril auf hohe Temperaturen (230—240°). Hier entsteht intermediär das Aethenylmonophenylamidin, das bei niederer Temperatur ausschliessliches Reaktionsprodukt ist:

$$C_6H_5NH_2HCl + CH_3CN = C_6H_5N = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - NH_2HCl.$$

Aus diesem Amidin wird dann bei höherer Temperatur das Aethenyldiphenylamidin gebildet im Sinne der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5N = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - NH_2) =$$
$$C_6H_5N = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - NHC_6H_5 + NH_3 + CH_3CN$$

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 7, 540.
[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 7, 541 (Lippmann).
[3] Ann. 184, 358.

Es wird mithin im ersten Stadium der Reaktion, wenn man die durch die Theorie vorgeschriebenen Mengenverhältnisse (2 Mol. salzsaures Anilin und 1 Mol. Acetonitril) anwendet, zunächst die Hälfte des Anilins in Monophenylamidin umgewandelt, während die andere Hälfte unverändert bleibt, und erst im zweiten Stadium der Reaktion wird auch die andere Hälfte des Anilins zur Wirkung gelangen.

Das Aethenyldiphenylamidin bildet sich weiter beim Überleiten von Salzsäuregas über auf 150° erhitztes Acetanilid (Wallach)[1].

Vorteilhafter noch stellt man es nach demselben Autor durch Erhitzen von Acetanilid mit salzsaurem Anilin dar.

$$C_2H_3ONH(C_6H_5) + C_6H_5NH_2HCl = C_{14}H_{14}N_2HCl + H_2O.$$

Endlich erhält man es aus Acetanilid und Phosphorpentasulfid und bei der trocknen Destillation von Thioacetanilid (Jacobson)[2].

Nach einer von Herrn Dr. Täuber aufgefundenen Methode wird das Aethenyldiphenylamidin in folgender Weise dargestellt:

1 Mol. Acetanilid (135) wird im Kolben mit der doppelten Gewichtsmenge Benzol übergossen und dann ein halbes Molekül (104) Phosphorpentachlorid unter Abkühlung langsam zugesetzt. Dann wird 1 Molekül Anilin (93), mit der dreifachen Gewichtsmenge Benzol verdünnt, gleichfalls unter Abkühlung in kleinen Portionen zugefügt.

Es wird nun durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln das Benzol verjagt (oder bei grösseren Portionen abdestilliert) und nach zweistündigem Erhitzen die glasige Masse mit Wasser versetzt. Die letzten Spuren Benzol werden mit Wasserdampf abgetrieben.

Nach dem Abkühlen der nahezu farblosen, klaren Lösung wird Ammoniak zugegeben.

Die Base fällt als weisses, sogleich erstarrendes Harz aus. Sie besitzt bereits eine ziemlich grosse Reinheit und lässt sich ohne erhebliche Verluste aus wässerigem Alkohol umkrystallisieren.

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft: 8, 1575 und 15, 208.

[2]) Berichte » » » » 19, 1072.

Die Methode, die übrigens nicht prinzipiell, sondern nur in den Einzelheiten der Ausführung neu ist, hat vor den älteren Methoden wesentliche, praktische Vorzüge. Da sich die Bildung des Amidins bei niedriger, unterhalb 100° liegender Temperatur vollzieht, so treten Nebenreaktionen fast gar nicht auf; die Ausbeute an Amidin ist daher vorzüglich.

Die Methode ermöglicht die glatte Darstellung solcher Amidine, die in beiden Phenylresten verschieden substituiert sind, die sich also von zwei verschiedenen aromatischen Aminen ableiten. Die älteren Methoden sind für diesen Zweck entweder gar nicht zu gebrauchen oder sie sind zeitraubend und mühsam.

Mit der Darstellung solcher Amidine, die ich als »unsymmetrisch» bezeichnen will, beschäftigt, beobachtete Täuber[1]), dass die beiden auf zwei verschiedenen Wegen hergestellten Verbindungen Acetanilid + p Anisidin — und Acet-p-Anisidin + Anilin gleiche Schmelzpunkte und auch im übrigen gleiche Eigenschaften besitzen.

Später erschien dann eine Abhandlung von v. Pechmann[2]), der für die Existenz zweier Isomeren in diesem Falle Stellung nahm. Die Pechmann'sche Anschauung ist dann von anderer Seite widersprochen worden.

In einer neueren Arbeit[3]), die erst erschien, nachdem ich meine im folgenden zu beschreibenden Versuche beendet hatte, hat v. Pechmann dann seinen früheren Standpunkt aufgegeben und anerkannt, dass die beiden Amidine, die er früher für isomer gehalten hatte, in ihren physikalischen Eigenschaften übereinstimmen.

Da sich mit Hilfe der Täuber'schen Darstellungsweise der Amidine die hier erörterte Frage leicht entscheiden liess, so habe ich eine Reihe von Amidinen dargestellt und namentlich die Produkte verglichen, die nach den üblichen Anschauungen hätten isomer sein müssen. Dabei hat sich herausgestellt, dass eben diese als isomer erwarteten Verbindungen vollkommen übereinstimmende Eigenschaften besitzen, und dass sie auch krystallographisch identisch sind.

[1]) Privatmitteilung.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 27, 1699.

[3]) » » » » » 28, 869.

Diese Thatsachen, die mit den seitherigen Anschauungen über die Constitution der Amidine schwer in Einklang zu bringen sind, sowie der Umstand, dass das Material nach dem oben beschriebenen, modifizierten Verfahren so leicht zu beschaffen ist, veranlassten mich, das Studium der Amidine in mehrfacher Richtung aufzunehmen. In erster Linie wurde das einfachste Amidin dieser Gruppe, das Aethenyldiphenylamidin, für diesen Zweck benutzt.

Die von Hofmann entdeckte Verbindung ist schon von Biedermann[1]) näher untersucht worden.

Biedermann macht hierüber u. a. folgende Angaben:

„Von der Annahme ausgehend, aus dem Aethenyldiphenyldiamin durch Wasserstoffanlagerung in einfacher Weise das noch nicht genau untersuchte **Aethylidendiphenyldiamin** darstellen zu können, habe ich mir jene von Herrn A. W. Hofmann vor etwa zehn Jahren entdeckte Base bereitet. — — — — —
Das Aethenyldiphenyldiamin ist offenbar aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Essigsäure in der Weise entstanden, dass ein Molekül Anilin 2 H, das andere H verliert, welche mit dem O und OH der Essigsäure $2\,H_2O$ bildend austreten.

Danach kommt dem Aethenyldiphenyldiamin die Strukturformel zu:

$$C_2H_2 \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Hiernach stand zu erwarten, dass durch Wasserstoffanlagerung die doppelte Bindung zu einer einfachen reduziert würde, um zu bilden:

$$C_2H_4 \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$$

welcher Körper, da der C_2H_5-Rest aus der Essigsäure stammt, **Aethylidendiphenyldiamin** sein müsste.

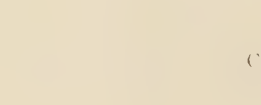
Diese Erwartungen haben sich nicht erfüllt. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung tritt stets eine Reaktion mit $2\,H_2O$ ein und die Base zerfällt in Essigsäure und 2 Mol. Anilin. Ebensowenig addiert sich Brom. Es tritt Substitution ein und zwar bildet sich **Aethenyldiphenyldiamindibromid**, ein Körper, der nur

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 7, 539.

schwierig in breiten Blättern krystallisiert. Ich habe denselben nicht näher untersucht. — — — —“

Dieses merkwürdige Verhalten des Aethenyldiphenylamidins, sich nicht durch Reduktion unter den von Biedermann befolgten Bedingungen in die Aethyliden-Verbindung überführen — d. h. die doppelte Bindung auflösen — zu lassen, hat mich veranlasst, einige weitere Versuche in dieser Richtung hin vorzunehmen.

Da auch diese, trotz mannigfacher Variierung, nicht zu einer Wasserstoffanlagerung führten, so glaubte ich eine andre Formel als die von Hofmann aufgestellte in Betracht ziehen zu müssen. Diese Formel ist folgende:



Wenn diese Formel zutreffend wäre, so müsste bei der Bildung des Amidins aus Acetanilid und Anilin eine Umlagerung — Wanderung des Wasserstoffs — stattgefunden haben.

Wenn hierin auch eine gewisse Schwierigkeit zu erblicken war, so schienen doch verschiedene Thatsachen darauf hinzudeuten, dass das Amidin in der bezeichneten Weise zu formulieren sei.

Die Formel würde zunächst das indifferente Verhalten gegen Reduktionsmittel erklären, da ja keine doppelte Bindung, zum Unterschiede von der üblichen Amidinformel, vorhanden ist. Die neue Formel würde ferner die befriedigendste Erklärung für die Thatsache geben, dass z. B. das Amidin aus Acetanilid und m-Xylidin identisch ist mit dem Amidin aus Acet-m-Xylidid und Anilin, da ja die neue Formel in Beziehung auf die beiden Aminreste vollkommen symmetrisch ist.

Eine weitere Beobachtung, welche für die symmetrische Formel zu sprechen scheint, ist die, dass das Amidin, wie später im experimentellen Teile noch ausführlich dargethan werden wird, sich gegen salpetrige Säure in der Kälte völlig indifferent verhält.

Nach der alten Formel ist das Amidin eine sekundäre Base und müsste also ein Nitrosamin liefern, während es nach der neuen Formel tertiär wäre und somit das indifferente Verhalten gegen salpetrige Säure eine Erklärung fände.

Die mit dem Amidin vorgenommenen Acetylierungsversuche schienen der neuen Formel auch nicht zu widersprechen, da völlige Zersetzung des Amidins erfolgte und kein anderes Reaktionsprodukt als Acetanilid isoliert werden konnte.

Gegen die aufgestellte Formel indessen spricht die von A. W. Hofmann[1]) ausgeführte Aethylierung des Amidins und die von mir experimentell festgestellte Thatsache, dass Monoæthylanilin sich mit Acetanilid ebenso leicht zu einem Amidin combinieren lässt wie das Anilin. Das dabei entstehende Aethylæthenyldiphenylamidin, welches schön krystallisiert, liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr als Spaltungsprodukt wieder Monoæthylanilin.

Diese Beobachtung ist kaum in Einklang zu bringen mit der Formel, welche ich oben niedergeschrieben habe und für deren Richtigkeit eine Reihe von Thatsachen zu sprechen schienen; man müsste, um den Widerspruch zu lösen, Wanderungen der Aethylgruppe annehmen, wie sie, meines Wissens, sonst nirgends beobachtet sind.

Ich lege in dem nun folgenden, experimentellen Teil der Arbeit zunächst die Versuche nieder, die sich auf das Aethenyldiphenylamidin selbst beziehen, beschreibe im weiteren Darstellung und Eigenschaften einer Reihe neuer Amidine. Dieselben sind grösstenteils zu dem Zwecke dargestellt, zu constatieren, ob isomere Aethenylamidine, von zwei verschiedenen aromatischen Aminen derivierend, existieren oder nicht, und daran schliesse ich die Beschreibung eines substituierten Aethenylmonophenylamidins nebst seiner Benzoylverbindung.

[1]) Jahresbericht für Chemie, 1865, 415.

II.

EXPERIMENTELLER TEIL.

A. Ueber das Aethenyldiphenylamidin.

Reduktion des Aethenyldiphenylamidins.

Ausser den Versuchen Biedermanns, das Aethenyldiphenylamidin durch Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure und mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung zu reduzieren, habe ich noch wiederholte Versuche mit Natriumamalgam (3%) in alkoholischer Lösung ausgeführt.

Weder bei lange andauernder Wirkung in der Kälte noch in der Wärme trat die Reduktion ein. Das Amidin wurde bei allen Versuchen grösstenteils unverändert wiedergewonnen. Saure Reduktionsmittel dagegen spalten das Amidin und regenerieren Anilin.

Deshalb gelingt es auch nicht, aus dem von Biedermann gewonnenen **Dinitroæthenyldiphenylamidin** die entsprechende Amidoverbindung herzustellen.

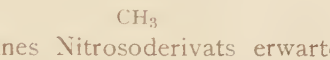
Ich habe mannigfache Versuche in dieser Richtung ausgeführt, da es mich interessierte, die Eigenschaften der von dem zu erwartenden Diamidoæthenyldiphenylamidin abgeleiteten Tetrazofarbstoffe kennen zu lernen.

Die bezeichnete Diamidobase hatte benzidinähnliche Konstitution besessen, daher war zu erwarten, dass sie substantive Baumwollfarbstoffe zu liefern im Stande wäre.

Bei meinen Reduktionsversuchen indessen habe ich immer nur p-Phenylendiamin isolieren können.

Verhalten des Aethenyldiphenylamidins gegen salpetrige Säure.

Die übliche Amidinformel:

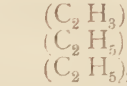


liess die Existenz eines Nitrosoderivats erwarten: denn das Amidin ist nach dieser Formel eine sekundäre Base. Meine Versuche, den Rest der salpetrigen Säure einzuführen, haben indessen kein positives Ergebnis gehabt. Ich verfuhr, wie man bei der Darstellung von Nitrosaminen im allgemeinen zu verfahren pflegt; ich löste das Amidin in verdünnter Salzsäure, kühlte stark ab und fügte die für 1 Molekül berechnete Menge Natriumnitrit zu. Die Lösung blieb jedoch auch bei längerem Stehen vollkommen klar, und auf Zusatz von Ammoniak wurde das Amidin unverändert wiedergewonnen. Es war weder Nitrosierung noch irgendwelche Zerstörung der Base eingetreten.

Aethylierungsversuche mit Aethenyldiphenylamidin.

A. W. Hofmann macht hierüber folgende Angaben:[1])

„Jodæthyl bildet mit dem Aethenyldiphenyldiamin erst bei mehrstündigem Erhitzen ein krystallisierbares Jodid, aus welchem durch Behandlung mit Chlorsilber das Chlorid und daraus durch Natronlauge das **Aethenylæthyldiphenyldiamin:**



als dickflüssiges, in Wasser unlösliches und nicht alkalisch reagierendes Öl abgeschieden wird.

Jodmethyl wirkt auf dieses Öl schon bei 100° ein, und das gebildete Jodid liefert mit Silberoxyd eine stark alkalische Flüssigkeit, welche die Ammoniumbase:

enthält.“

Bei Wiederholung der Hofmann'schen Versuche, über die sich in der mir zugänglichen Litteratur nähere Angaben als die

[1]) Jahresbericht 1865, 415.

angeführten nicht finden, ist es mir nicht gelungen, das Aethylierungsprodukt in bemerkenswerter Menge zu erhalten. Das Aethenyldiphenylamidin wurde mit der berechneten Menge Aethyljodid (mit der dreifachen Menge Alkohol verdünnt) im Rohr eingeschlossen und 7 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb dann ein schwach bräunliches Öl, das mit verdünnter Kalilauge versetzt wurde. Dabei wurde unverändertes Aethenyldiphenylamidin wiedergewonnen.

Bei einem zweiten Versuche wurde 8 Stunden auf 110° erhitzt; bei einem anderen endlich 6 Stunden lang auf 150°. Aber immer stellte sich heraus, dass das Amidin unverändert geblieben war.

Hofmann muss also wohl, wenn man die Richtigkeit seiner Versuche nicht bezweifeln will, andere Versuchsbedingungen innegehalten haben, als die von mir befolgten. Immerhin ist ein Irrtum von Seiten A. W. Hofmanns in diesem Falle nicht ausgeschlossen, denn das æthylierte Amidin wird von ihm als Öl beschrieben, während ich dasselbe auf einem anderen Wege, wie später gezeigt werden soll, als besonders schön krystallisierenden Körper erhalten habe.

Ebensowenig wie bei den Aethylierungsversuchen erhielt ich bei den **Methylierungsversuchen** ein positives Resultat. 3 gr Aethenyldiphenylamidin wurden mit der berechneten Menge (2,5 gr) Methyljodid (mit der dreifachen Menge Methylalkohol verdünnt) mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Auch hier wurde die Base auf Zusatz von Kalilauge unverändert wiedergewonnen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Aethenyldiphenylamidin.

Die übliche Formel des Aethenyldiphenylamidins liess erwarten, dass durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung entstehen würde. Ich habe daher 3 gr Aethenyldiphenylamidin mit 15 gr Essigsäureanhydrid 7 Stunden lang am Luftrückflusskühler gekocht und das Reaktionsgemisch sodann direkt in Vacuum destilliert. Nachdem das Essigsäureanhydrid übergegangen war, wurde die Vorlage gewechselt, und nun destillierte eine zähe Flüssigkeit (bei 230—250°, die bald erstarrte, und die sich bei näherer Prüfung durch den

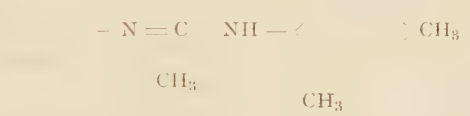
Schmelzpunkt und die bekannten Reaktionen als Acetanilid erwies. Es hat somit bei dem Acetylierungsversuche eine Spaltung des Moleküls stattgefunden.

Im Destillierkolben blieb eine braune, pechartige Masse zurück.

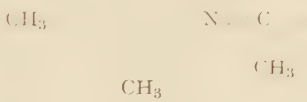
B. Darstellung verschiedener neuer Amidine.

Schon in der Einleitung wurde ausgeführt, dass in vielen Fällen, in denen nach der gewöhnlichen Anschauungsweise über die Konstitution der Amidine isomere Verbindungen erwartet werden müssten, identische Produkte entstehen.

Während z. B. aus Acetanilid und m-Xylidin ein Amidin von der Constitution:



aus Acet-m-Xylidid und Anilin aber eine Verbindung von der Formel



entstehen sollte, zeigte der Versuch, dass die in beiden Fällen erhaltenen Produkte in ihren physikalischen Eigenschaften vollkommen unter einander übereinstimmen.

Die Frage wurde in mehreren Fällen praktisch geprüft und die Vergleiche der Produkte nicht auf den Schmelzpunkt und die Löslichkeit beschränkt, sondern auf die Krystallform ausgedehnt.

Herr *Dr. A. Fock* hatte die Liebenswürdigkeit, mir in dem letzteren Falle seine Hilfe zu leihen.

Ich beschreibe im folgenden eine Anzahl substituierter Aethenyldiphenylamidine, die je auf zwei verschiedenen Wegen

gewonnen wurden, und die hauptsächlich der Anlass dazu waren, für das Aethenyldiphenylamidin die symmetrische Formel:

in Erwägung zu ziehen.

1. Amidin aus Acetyl-m-Xylidin und Anilin

$C_{16}H_{18}N_2$.

8,2 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Acetyl-m-Xylidin wurden, fein gerieben, mit so viel Benzol übergossen, dass ein dünner Brei gebildet wurde. Nun wurden 5,2 gr ($^1/_{40}$ Mol.) Phosphorpentachlorid unter äusserer Kühlung des Kolbens und Schütteln langsam zugefügt. Hierzu wurden gleichfalls unter guter Abkühlung und unter kräftigem Schütteln 4,6 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Anilin, in der dreifachen Menge Benzol gelöst, allmählich zugesetzt. Der Kolben wurde hierauf in ein kaltes Wasserbad gestellt und mit abwärts gerichtetem Kühler verbunden.

Dann wurde das Wasserbad angewärmt und der Kolben von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Das Benzol destillierte langsam über. Als nichts mehr überging, wurde das abgekühlte, nun völlig klare Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, durchgeschüttelt und dann Wasserdampf hindurchgeleitet, um die letzten Spuren des Benzols zu verjagen. Es wurde auf diese Weise eine völlig klare, fast farblose Lösung gewonnen. Durch Zusatz von Ammoniak zu dieser Lösung wurde die rohe Amidinbase als ein hellgelbes Harz abgeschieden, das bald zu einer harten, weissen Masse erstarrte.

Die Rohbase war bereits ziemlich rein und wurde durch Umkrystallisation aus siedendem Alkohol in schöne, weisse Nadeln umgewandelt. Diese besassen den Schmelzpunkt 153,5°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Das neue Amidin ist unlöslich in Wasser und in Petroleumäther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in

Aether und Benzol. Die bei 110° getrocknete Verbindung ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2130 gr Substanz lieferten 0,1412 gr H_2O
und 0,6316 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}N_2$:
C = 80,86 %	C = 80,67 %
H = 7,37 %	H = 7,56 %

2. Amidin aus Acetanilid und m-Xylidin

$C_{16}H_{18}N_2$

Um reines asymmetrisches m-Xylidin zu erhalten, habe ich das käufliche zuerst acetyliert und dann die umkrystallisierte Acetylverbindung mit 20 % Salzsäure verseift.

Der Verlauf der Synthese war genau der gleiche wie bei dem vorstehend beschriebenen Versuch. Es wurden folgende Mengenverhältnisse angewendet:

13,5 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acetanilid, 40 cm^3 Benzol, 10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid.

12,1 gr ($^1/_{10}$ Mol.) m-Xylidin in 30 cm^3 Benzol gelöst.

Das Produkt, das in vorzüglicher Ausbeute gewonnen wurde, zeigte gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften wie das vorstehend beschriebene.

Analyse: 0,1921 gr Substanz gaben 0,1344 gr H_2O
und 0,5656 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}N_2$:
C = 80,30 %	C = 80,67 %
H = 7,77 %	H = 7,56 %

Um die Identität dieser Verbindung mit der vorigen noch schärfer zu beweisen, sind die Krystalle gemessen worden.

Herr Dr. Fock giebt von den Krystallen folgende Beschreibung:

«Krystallsystem: rhombisch, holoedrisch

$a:b:c = 0{,}66524:1:0{,}24436$

Beobachtete Formen:

$b = \{010\}\ \infty \breve{P}\ \infty$, $m = \{110\}\ \infty P$, und $o = \{211\}\ 2\bar{P}\ 2$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 6 mm lang und $^1/_4$ mm dick. An den Enden erscheinen einzig die Flächen der Bipyramide $\{211\}$ und bisweilen

ist auch wohl nur eine von ihnen allein ausgebildet. Die Flächen des Prismas dritter Art $\{110\}$ und des Pinakoïds zweiter Art zeigen unter einander regelmässig die gleiche Ausdehnung.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 67^0\,16'$	—
$o:o = (211):(\bar{2}11)$	$= 72^0\,36'$	—
$o:b = (211):(010)$	$= 78^0\,42'$	$78^0\,38^1/_2'$
$o:m = (211):(110)$	$= 53^0\,25'$	$53^0\,13'$
$o:m = (211):(1\bar{1}0)$	$= 67^0\,3'$	$67^0\,14'$
$o:o = (211):(\bar{2}\bar{1}1)$	$=$ —	$77^0\,12'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtung des Lichts auf den Flächen $\{010\}$ und $\{110\}$ parallel und senkrecht zu den Kanten.«

Die Krystalle des unter N⁰ 1 beschriebenen Amidins zeigten sich identisch mit den Krystallen der unter N⁰ 2 beschriebenen Verbindung.

3. Amidin aus Acet-p-Phenetedin und Anilin.

$C_{16}H_{18}N_2O$.

9 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Acet-p-Phenetedin wurden mit 30 cm³ Benzol übergossen und unter Kühlung des Kolbens langsam 5,2 gr ($^1/_{40}$ Mol.) Phosphorpentachlorid zugesetzt. Dann wurden 4,65 gr Anilin, in der dreifachen Menge Benzol gelöst, ebenfalls unter Kühlung und Umschütteln allmählich hinzugefügt. Nach Übertreiben des Benzols und zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde Wasser zugegeben und die letzten Spuren Benzol mit Wasserdampf abgetrieben.

Die filtrierte, schwach gefärbte Lösung wurde dann mit Ammoniak gefällt, wobei die Base halbflüssig herauskam. Beim Schütteln ballte es sich zusammen zu einer Kugel von butterartiger Consistenz. Dieselbe konnte dann leicht herausgeholt werden und wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisierte das neue Amidin in weissen Nadeln heraus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren, ebenfalls aus Alkohol, zeigte die Verbindung konstanten Schmelzpunkt 85⁰.

Das Amidin ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether und Benzol und unlöslich in Wasser. Die im Vacuumexsiccator getrocknete Verbindung gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2000 gr Substanz gaben 0,1321 gr H_2O
und 0,5541 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}N_2O$:
C = 75,55 %	C = 75,59 %
H = 7,33 %	H = 7,09 %

4. Amidin aus Acetanilid und Phenetedin

$C_{16}H_{18}N_2O$.

Die Kuppelung der Componenten wurde genau so ausgeführt, wie bei dem vorstehend beschriebenen Amidin.

Die Mengenverhältnisse waren die folgenden:

13,5 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acetanilid, 30 cm³ Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
13,7 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Phenetedin, 40 cm³ Benzol.

Das Produkt zeigte denselben Schmelzpunkt (85°) und dieselben übrigen Eigenschaften wie das vorstehend beschriebene. Die im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1852 gr Substanz gaben 0,1203 gr H_2O
und 0,5106 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}N_2O$
C = 75,19 %	C = 75,59 %
H = 7,21 %	H = 7,09 %

Das Amidin zeigt mit dem vorigen aus Phenacetin und Anilin dargestellten sowohl in Bezug auf Zusammensetzung wie auf physikalischen Eigenschaften überhaupt vollkommene Identität.

Herr Dr. Fock beschreibt die Krystalle der beiden Substanzen folgendermassen:

»Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: b = {010} ∞ P̄ ∞, m = {110} ∞ P, n = {130} ∞ P̄ 3.

Zur Untersuchung lagen zwei Präparate vor:

I. Phenacetin + Anilin.
II. Acetanilid + Phenetedin.

Beide bestanden aus dünnen Nadeln, welche namentlich beim Präparat II vielfach zu kugligen Aggregaten verwachsen waren. Endflächen konnten an diesen Gebilden, welche eine

Dicke bis zu $^1/_4$ mm erreichten, nicht aufgefunden werden, so dass die Bestimmung der constanten eine unvollständige bleibt.

An der Identität der beiden Präparate kann aber in Hinsicht auf die völlige Uebereinstimmung der Winkel der Prismenzone sowie des optischen Verhaltens nicht gezweifelt werden. Die Flächen der Prismenzone zeigen untereinander die gleiche Ausdehnung und geben zunächst mehrfache Spiegelbilder.

	Beobachtet:	Berechnet:
b:m = (010):(110) =	$72^0\,40'$	—
b:n = (010):(130) =	$46^0\,30'$	$46^0\,53'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtung des Lichtes auf den Flächen der Prismenzone geneigt gegen die Kanten, eine genauere Bestimmung dieser Neigung war wegen der Unsicherheit der Auflagerung nicht möglich.«

5. Amidin aus Acetanilid und α-Naphtylamin

$C_{18}H_{16}N_2$.

Die Synthese wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt und verlief auch hier ganz normal. Die angewandten Mengenverhältnisse waren:

13,5 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acetanilid, 30 cm^3 Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
14,3 gr ($^1/_{10}$ Mol.) α-Naphtylamin, 50 cm^3 Benzol.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade färbte sich das Reaktionsgemisch ziemlich stark bräunlich. Dasselbe löste sich aber in Wasser klar auf, obwohl stark gefärbt. Die Lösung wurde filtriert und mit Ammoniak versetzt. Die Rohbase schied sich dabei als eine braune, halbflüssige Masse aus. Dieselbe wurde herausgenommen, mit Wasser abgespült und in heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung kam die Base in ziemlich weissen, kleinen Nadeln heraus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren, ebenfalls aus Alkohol, war die Verbindung ganz rein und besass den constanten Schmelzpunkt 129°. Das Amidin ist in Wasser unlöslich, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether und in Benzol. Es destilliert nicht ohne Zersetzung.

Analyse: 0,1960 gr Substanz gaben 0,1133 gr H_2O
und 0,5982 gr CO_2.
0,2586 gr Substanz gaben 24 cm^3 N bei 18° und 760.25 mm.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{18}H_{16}N_2$:
C = 83,24 %	C = 83,08 %
H = 6,42 %	H = 6,15 %
N = 10,75 %	N = 10,77 %

6. Amidin aus Acet-α-Naphtylamin und Anilin

$C_{18}H_{16}N_2$.

Die angewandten Mengenverhältnisse waren folgende:

18,5 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acet-α-Naphtylamin, 40 cm³ Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
9,3 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Anilin, 30 cm³ Benzol.

Auch hier wurde wieder ein mit dem vorigen identisches Produkt erhalten. Der Verlauf der Reaktion war derselbe und das Produkt zeigte nach dreimaligem Umkrystallisieren constanten Schmelzpunkt (129°).

Analyse:

0,5414 gr Substanz gaben 51,4 cm³ N bei 21,5° und 761,4mm,
0,1922 gr Substanz gaben 0,1137 gr H_2O
und 0,5851 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel:
C = 83,02 %	C = 83,08 %
H = 6,57 %	H = 6,15 %
N = 10,83 %	N = 10,77 %

7. Amidin aus Acet-p-Toluidin und m-Xylidin

$C_{17}H_{20}N_2$.

Die angewandten Mengenverhältnisse waren folgende:

14,9 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acet-p-Toluidin, 30 cm³ Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
13,6 gr ($^1/_{10}$ Mol.) m-Xylidin in 50 cm³ Benzol gelöst.

Die Reaktion verlief ganz normal. Die aus der filtrierten salzsauren Lösung durch Ammoniak ausgefällte Rohbase sammelte sich am Boden des Kolbens zu einem festen, harzartigen Klumpen. Derselbe wurde abgewaschen und auf Fliesspapier getrocknet und dann in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Amidin in schönen, weissen, dünnen Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte es den constanten Schmelzpunkt (134°). Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether und in Benzol.

Die bei 100° getrocknete Verbindung gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1678 gr Substanz gaben 0,1173 gr H_2O
und 0,5000 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{17}H_{20}N_2$:
C = 81,26 %	C = 80,96 %
H = 7,76 %	H = 7,94 %

8. Amidin aus Acet-m-Xylidin und p-Toluidin $C_{17}H_{20}N_2$.

Auch hier wurde ein mit dem vorigen identisches Amidin erhalten. Die angewandten Mengenverhältnisse waren folgende:

17,9 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acet-m-Xylidin, 40 cm³ Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
10,7 gr ($^1/_{10}$ Mol.) p-Toluidin, in 35 cm³ Benzol gelöst.

Die durch Ammoniak ausgefällte Rohbase zeigte nach dreimaligem Umkrystallisieren constanten und mit dem vorigen zusammenfallenden Schmelzpunkt (134°). Auch die Löslichkeitsverhältnisse zeigten sich übereinstimmend.

Analyse: 0,1631 gr Substanz gaben 0,1210 gr H_2O
und 0,4847 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{17}H_{20}N_2$:
C = 81,05 %	C = 80,96 %
H = 8,23 %	H = 7,94 %

Ich habe versucht, diese Verbindung durch Kaliumpermanganat zu oxydieren, um dabei die entsprechende Tricarbonsäure zu erhalten.

3 gr Amidin wurden in Wasser fein verteilt und hierzu die zur Oxydation der drei Methylgruppen berechnete Menge Kaliumpermanganat in der Kalte und in kleinen Portionen zugefügt. Der Kolben wurde von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt und nach etwa zwei Stunden war die Lösung beinahe vollständig entfärbt. Ein kleiner Ueberschuss an Kaliumpermanganat wurde durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol entfernt. Die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Es gelang mir aber nicht, die erwartete Tricarbonsäure zu isolieren. Durch Zusatz von Essigsäure wurde kein Niederschlag erhalten, und auch durch Ausschütteln mit Aether wurde kein isolierbares Produkt in irgendwie erheblicher Menge erhalten.

9. Amidin aus Acetanilid und Aethylanilin

$C_{16} H_{18} N_2$.

Es zeigte sich, dass die in den vorstehenden acht Fällen angewandte Methode zur Darstellung von Amidinen sich auch vorzuglich für die Gewinnung von Amidinen aus einer Acetylverbindung und einem **sekundären** aromatischen Amin eignet.

Die Ausführung konnte genau in derselben Weise geschehen, wie wiederholt beschrieben wurde. Es wurden folgende Mengenverhältnisse angewandt:

13,5 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acetanilid in 30 cm³ Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
12,1 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Aethylanilin in 40 cm³ Benzol gelöst.

Die Reinigung der Rohbase musste indessen in anderer Weise durchgeführt werden als bei den anderen Verbindungen, da das neue Amidin einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt und deshalb in unreinem Zustande eine geringe Neigung zum Krystallisieren zeigt. Beim Fallen der filtrierten salzsauren Lösung mit Ammoniak kam die Base als Öl heraus. Dieses wurde mit Aether ausgeschuttelt, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, filtriert und dann die Hauptmenge des Aethers verjagt. Die Lösung zeigte sich aber nicht zum Krystallisieren geneigt; bei starkem Abkühlen und Reiben kam es wieder ölig heraus. Der Aether wurde dann vollständig verjagt und der Rückstand in wenig Petroläther aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich die Verbindung bei starker Abkühlung als weisser Krystallbrei aus. Derselbe wurde schnell auf ein Filtrum gebracht und auf Thon gestrichen. Es zeigte diese Substanz nach der Reinigung ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. Sie kam aus Petroleumäther beim zweiten Umkrystallisieren durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels in grossen, sehr schön ausgebildeten Tafeln heraus. Schmelzpunkt 42°.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther.

Analyse: 0,2267 gr Substanz gaben 0,1567 gr H_2O
und 0,6662 gr CO_2.

0,3534 gr Substanz gaben 36,2 cm³ N bei 17°
und 761,1 mm.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}N_2$:
C = 80,14 %	C = 80,67 %
H = 7,68 %	H = 7,56 %
N = 11,94 %	N = 11,77 %

Herr Dr. Fock beschreibt die Krystalle folgendermassen: »Krystallsystem: triklin, holoedrisch.

a:b:c = 0,98207:1:0,80193

α = 78° 48½′ A = 80° 6′

β = 101° 8′ B = 99° 50′

γ = 98° 3′ C = 96° 7′

Beobachtete Formen:

a = {100} ∞ $\bar{P}$ ∞, b = {010} ∞ $\check{P}$ ∞, c = {001} 0 P,

q = {011}$_1$ $\check{P}'$ ∞, r = {$\bar{1}$01}$_1$ $\bar{P}_1$ ∞ und o = {$\bar{1}$11}$_1$ P.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem ersten Pinakoïd {100} und bis zu 15 mm lang, bezw. breit, und 1½ mm dick. Von den Randflächen herrscht, abgesehen vom zweiten Pinakoïd {010}, das dritte Pinakoïd (001) vor: nicht selten zeigt aber auch das Pinakoïd zweiter Art {101} die gleiche Ausdehnung. Das Pinakoïd erster Art (011) und ebenso dasjenige vierter Art {$\bar{1}$11} treten dagegen nur untergeordnet auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
a:b = (100):(010)	= 83° 53′	—
a:c = (100):(001)	= 80° 10′	—
b:c = (0$\bar{1}$0):(001)	= 80° 6′	—
b:q = (010):(011)	= 57° 42′	—
a:r = ($\bar{1}$00):($\bar{1}$01)	= 57° 5′	—
b:r = (0$\bar{1}$0):($\bar{1}$01)	= 77° 27′	77° 21′
a:q = (100):(011)	= 77° 35′	77° 20′
o:a = ($\bar{1}$11):($\bar{1}$00)	= 64° 37′	64° 53′
o:b = ($\bar{1}$11):(010)	= 64° 15′	64° 3′

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtung des Lichtes auf dem ersten Pinakoïd (100) circa 10° gegen die Vertikalaxe im spitzen Winkel α geneigt.«

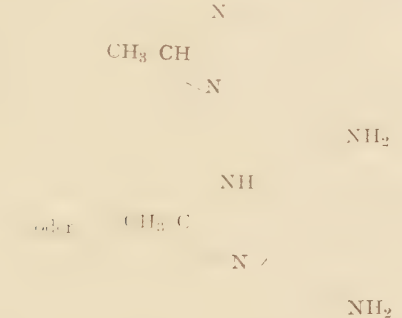
10. Amidin aus Acetanilid und m-Phenylendiamin

$C_{22}H_{22}N_4$

Über Amidine aus aromatischen Diaminen ist noch nichts bekannt. Ich stellte mir daher die Aufgabe, derartige Ver-

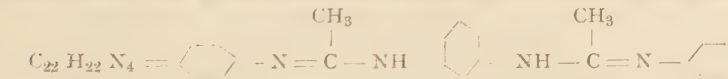
bindungen herzustellen, da dieselben für die Farbstoffchemie, namentlich als Azocomponenten, ein Interesse besitzen konnten.

Ein Amidin beispielsweise aus 1 Mol. Acetanilid und 1 Mol. m-Phenylendiamin würde so constituiert sein:



Diese Verbindung wäre als ein m-substituiertes Anilin zu betrachten und könnte möglicherweise durch Diazotierung und Kupplung mit Salicylsäure oder mit Naphtol- bezw. Naphtylaminsulfosäure zu brauchbaren Farbstoffen führen.

Verschiedene Versuche indessen, zu dem bezeichneten Amidoaethenyldiphenylamidin zu gelangen, zeigten, dass stets **beide** Amidogruppen des m-Phenylendiamins gleichzeitig in Reaktion treten, auch wenn das letztere in grossem Überschusse angewendet wird. Das entstehende Amidin besitzt also die Formel:



Die Darstellung dieser Verbindung geschah zunächst in ähnlicher Weise, wie bei den anderen Amidinen beschrieben wurde. Es wurde jedoch erheblich mehr Benzol angewendet, da das m-Phenylendiamin hierin schwer löslich ist.

Die angewandten Mengenverhältnisse waren folgende:

13,4 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acetanilid in 30 cm³ Benzol,

10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,

10,8 gr ($^1/_{10}$ Mol. m-Phenylendiamin in 80 cm³ Benzol gelöst.

Das Reaktionsgemisch wurde in gewöhnlicher Weise vom Benzol befreit durch Erhitzen auf dem Wasserbade und dann zwei Stunden weiter erhitzt. Hierbei färbte sich dasselbe ziemlich stark. Es wurde in Wasser gelöst und durch Wasserdampf vom Benzol völlig befreit, dann filtriert und mit Ammoniak

versetzt. Die Base kam in fester Form heraus und wurde nach dem Auswaschen mit Wasser aus heissem Alkohol krystallisiert. Es wurden weisse, schöne Krystalle erhalten vom Schmelzpunkt 218°. Die Verbindung ist, wie die anderen Amidine, eine starke Base und löst sich sehr leicht in Säuren auf. Dieselbe ist auch leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Sie destilliert unter teilweiser Zersetzung.

Nach dem Trocknen der Substanz bei 110° gab die Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2163 gr Substanz gaben 0,1286 gr H_2O
und 0,6105 gr CO_2.

0,4429 gr Substanz gaben 64 cm^3 N bei 16° und 745 mm.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{22}H_{22}N_4$:
C = 76,91 %	C = 77,19 %
H = 6,61 %	H = 6,43 %
N = 16,82 %	N = 16,38 %

Es ist also nur die Hälfte des angewandten m-Phenylendiamins in Reaktion getreten.

Ich habe nun auf Grund der vorstehenden Beobachtungen die Mengenverhältnisse der Reagentien abgeändert — also nur die Hälfte der m-Phenylendiaminmenge angewandt:

13,4 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acetanilid, in 30 cm^3 Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
5,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) m-Phenylendiamin, in 40 cm^3 Benzol.

Die Synthese verlief dann ganz glatt mit beinahe quantitativer Ausbeute.

11. Amidin aus Acet-p-Phenetedin und m-Phenylendiamin $C_{26}H_{30}N_4O_2$.

Auch hier wurden, wie in dem vorstehend beschriebenen Amidin die Mengenverhältnisse der Reagentien so genommen, dass auf je einem Molekül des acetylierten Monamins — ein halbes Molekül des Diamins kam.

17,6 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Acet-p-Phenetedin, in 40 cm^3 Benzol,
10,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid,
5,4 gr ($^1/_{20}$ Mol.) m-Phenylendiamin, in 40 cm^3 Benzol gelöst.

Die Reaktion verlief ganz glatt mit sehr guter Ausbeute. Die Base kam beim Fällen mit Ammoniak aus der salzsauren

Lösung in fester Form heraus und wurde nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol krystallisiert. Es wurden kleine, weisse Krystalle erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt 182,5° zeigten. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und in Benzol, in Wasser kaum. Nach Trocknen bei 110° gab die Verbindung bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2000 gr Substanz gaben 0,1241 gr H_2O
und 0,5321 gr CO_2.

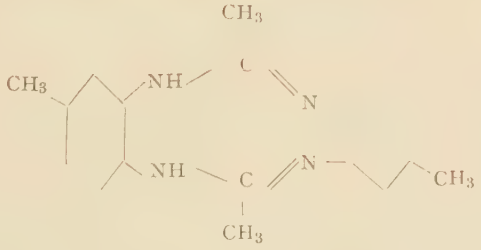
Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{26}H_{30}N_4O_2$:
C = 72,56 %	C = 72,56 %
H = 6,90 %	H = 6,98 %

Das Amidin ist dem vorigen analog konstituiert:

Das salzsaure Salz bildet schöne, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Anschliessend an die vorstehenden Versuche habe ich auch die o-Diamine in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Ich verwendete hierfür das ziemlich leicht zugängliche **o-Toluylendiamin**, welches ich nach den von Gattermann[1]) angegebenen Methode darstellte und nach Bistrzycki und Ullfers[2]) in die Diacetylverbindung umwandelte.

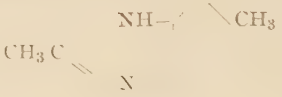
Es erschien möglich, durch Einwirkung eines Moleküls der Diacetylverbindung auf ein Molekül der Base bei Gegenwart von einem Molekül Phosphorpentachlorid ein Amidin folgender Constitution



herzustellen.

[1]) Berichte 18, 1483.
[2]) Berichte 23, 1876.

Die Versuche jedoch führten nicht zu dem gewünschten Ziel, vielmehr blieb die zugefügte Base ausser Reaktion, während die Diacetylverbindung in das bekannte Aethenyltoluylenamidin



übergiug.

Ein besserer Erfolg wurde auch dann nicht erreicht, als die Methode in der Weise abgeandert wurde, dass das Phosphorpentachlorid allmahlich zu dem in Benzol verteilten Gemenge der beiden Substanzen zugefügt wurde.

Nachdem somit die Versuche, 2 Moleküle eines o-Diamins zu einem Amidin mit ringförmiger Verkettung zu verschweissen, fehlgeschlagen waren, wurde noch versucht, Amidine aus o-Toluylendiaminen einerseits und Acetanilid bezw. Acet-p-Phenetedin andererseits herzustellen, analoge Verbindungen also wie sie aus m-Phenylendiamin von mir erhalten worden waren.

Aber auch in diesem Falle zeigte das o-Diamin keine Neigung, leicht isolierbare Verbindungen zu bilden.

Es ist mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, ein krystallisierbares Reaktionsprodukt in irgendwie erheblicher Menge zu erzeugen.

Aus Acetanilid und o-Toluylendiamin wurde wohl ein Reaktionsprodukt gewonnen, aber in so geringer Menge, dass ich es nicht habe charakterisieren können.

C. Aethenylæthoxymonophenylamidin

$C_{10}H_{14}N_2O$.

Ueber die Darstellung des Aethenylmonophenylamidins aus Acetonitril und salzsaurem Anilin macht Bernthsen[1]) folgende Angaben:

»Wird salzsaures Anilin mit Acetonitril (in Portionen von resp. 15 und 5 gr) im geschlossenen Rohre längere Zeit erhitzt, so erhält man, je nach der angewandten Temperatur, verschieden aussehende Produkte. Hat man einen Tag lang auf 140° erhitzt.

[1]) Ann. 184, 358.

so ist die Reaktion noch nicht ganz beendigt; es befindet sich noch viel salzsaures Anilin im Rohr. Nach dem Erhitzen auf 160—170° ist dieselbe hingegen beendigt, und das erhaltene Produkt stellt eine syrupartige Flüssigkeit von violetter Farbe vor. Hat man noch höher, auf 220—230°, erhitzt, so ist die Reaktion weiter gegangen und die erhaltene rotbraune Masse ist zum Teil erstarrt. Das durch Erhitzen auf 170° erhaltene Produkt bildet die Rohbase des Aethenylmonophenylamidins.«

Der Verfasser beschreibt weiter, wie er dieselbe gereinigt hat durch Ueberführen in das Oxalat. Auch hat er die Reinigung durch fractionierte Destillation versucht, was aber kein gutes Resultat gegeben hat. Der weitaus grösste Teil des Aethenylmonophenylamidins zersetzte sich hierdurch unter Bildung von Anilin. Für die Darstellung des vom p-Phenetedin abgeleiteten Amidins wurden 34 gr salzsaures p-Phenetedin, das aus käuflichem Phenacetin durch Verseifen mit Salzsäure gewonnen war, mit 15 gr Acetonitril (d. h. also mit etwas mehr als der theoretischen Menge) in geschlossenen Röhren 24 Stunden auf 160° erhitzt. Der Inhalt erschien als eine glasige Masse, die ziemlich stark violett gefärbt war. Er wurde in heissem Wasser gelöst. Um die Lösung zu entfärben, wurde eine kleine Quantität Zinnchlorür in Lösung zugefügt, unter Umschütteln gelinde erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die entzinnte Lösung, die sich nach dem Filtrieren beinahe farblos erwies, wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde mit Kali getrocknet, filtriert und in einem offenen Becherglase zur Verdunstung hingestellt.

Die neue Base schied sich aus der ätherischen Lösung in grossen, sehr schön ausgebildeten Krystallen aus.

Herr Dr. Fock beschreibt die Krystalle folgendermassen:

»Krystallform: rhombisch, hemimorph?

$$a:b:c = 0.67747:1:1.59094.$$

Beobachtete Formen:

$$o = \{111\}\ P \text{ und } p = \{113\}\ {}^1/_3\ P.$$

Die farblosen Krystalle sind meist von verzerrter Ausbildung und zeigen Dimensionen bis zu 4 mm. Von den Flächen der beiden Bipyramiden herrschen regelmässig diejenigen der primären vor; die Flächen der Pyramide $\{113\}$ sind aber viel-

fach nur an der einen Seite der Axe a ausgebildet, so dass hiernach also auf Hemimorphi zu schliessen ist.

	Beobachtet:	Berechnet:
o:o = (111):(11$\bar{1}$) =	38° 6′	—
o:o = (111):(1$\bar{1}$1) =	62° 34′	—
o:o = (111):($\bar{1}$11) =	75° 48′	75° 40′
o:p = (111):(113) =	26° 55′	26° 58′
p:p = (113):(1$\bar{1}$3) =	45° 3′	44° 52′
p:p = (113):($\bar{1}$13) =	—	70° 57′

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtung des Lichtes auf den Flächen der Bipyramiden parallel und senkrecht zu den horizontalen Kanten.«

Das Amidin ist in Wasser ziemlich löslich, leicht in Aether und in Alkohol. Schmelzpunkt 113,5°. Die wässerige Lösung reagiert kräftig alkalisch auf Lakmus. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, das Sulfat lässt sich in weissen Nadeln erhalten.

Nach dem Trocknen bei 70° gab die Verbindung bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0,2736 gr Substanz gaben 0,1947 gr H_2O
und 0,6754 gr CO_2.

II. 0,1251 gr Substanz gaben 0,0912 gr H_2O
und 0,3110 gr CO_2.

Gefunden:		Berechnet für die Formel
I.	II.	$C_{10}H_{14}N_2O$:
C = 67,32%	67,80%	67,42%
H = 7,91%	8,10%	8,00%

— —

Dibenzoyl-Aethenylæthoxymonophenylamidin

$C_{24}H_{22}O_3N_2$.

Mit 2 Molekül Benzoylchlorid giebt das Aethenylæthoxymonophenylamidin sehr glatt eine Dibenzoylverbindung.

Das Amidin wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit einem Überschuss von Benzoylchlorid kräftig geschüttelt. Die Benzoylverbindung schied sich dabei in weissen Flocken aus. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol krystallisiert. Er bildete dann schöne, weisse,

nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 172°. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,2135 gr Substanz gaben 0,1210 gr H_2O
und 0,5826 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{24}H_{22}O_3N_2$:
C = 74,42 %	C = 74,61 %
H = 6,29 %	H = 5,70 %

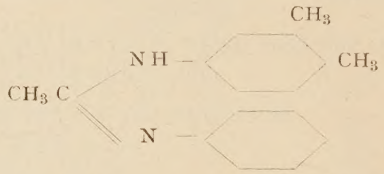
Zusammenstellung.

Die bei der vorliegenden Arbeit erhaltenen Verbindungen seien hier durch ihre Komponenten angegeben:

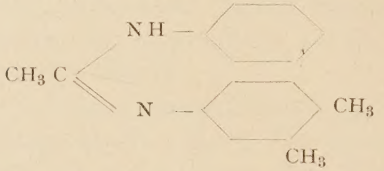
Amidin aus:

1. Acetyl-m-Xylidin und Anilin.
2. Acetanilid und m-Xylidin.
3. Acet-p-Phenetedin und Anilin.
4. Acetanilid und p-Phenetedin.
5. Acetanilid und α-Naphtylamin.
6. Acet-α-Naphtylamin und Anilin.
7. Acet-m-Xylidin und p-Toluidin.
8. Acet-p-Toluidin und m-Xylidin.
9. Acetanilid und Aethylanilin.
10. Acetanilid und m-Phenylendiamin.
11. Acet-p-Phenetedin und m-Phenylendiamin.
12. Aethenylæthoxymonophenylamidin.
13. Dibenzoyl-Aetheuylæthoxymonophenylamidin.

Die Thatsache ist dabei festgestellt, dass zwei auf verschiedenen Wegen erhaltene Amidine — z. B. Amidin aus Acet-m-Xylidin und Anilin =

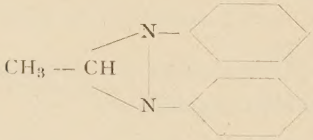


einerseits, und aus Acetanilid und m-Xylidin =



andererseits — die nach der üblichen Amidinformel isomer sein müssten, vollkommene Identität zeigen.

Auf Grund dieser Beobachtung und verschiedener Versuche, die mit dem einfachsten dieser Amidine, dem Aethenyldiphenylamidin, ausgeführt wurden, ist eine neue und symmetrische Amidinformel in Erwägung gezogen worden:



= Aethenyldiphenylamidin.

Indessen fehlt es andererseits nicht an thatsächlichen Beobachtungen, die mit dieser Auffassung im Widerspruch stehen, so dass auf die Aufrechterhaltung der discutierten Formel vorerst verzichtet werden muss.